Die Bestimmung der Bildungswärme der Metallnitride durch direkte Vereinigung.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Herbert Haebler

aus Freiwaldau.

Referent: Prof. Dr. phil. B. Neumann.

Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1931.

1 9 3 2

L e o p o l d V o s s i n L e i p z i g

*26377

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Erscheint auch in drei Teilen in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie unter dem Titel „Bildungswärme der Nitride."
Band 196 (1931), Heft 1
Band 204 (1932), Heft 1 u. 2
Band 207 (1932), Heft 2

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 6

Die Bildungswärmen der Nitride wurden bisher niemals direkt gemessen, sondern stets indirekt aus thermischen Gleichungen mit Hilfe des HESS'schen Satzes von den konstanten Wärmesummen errechnet. Durch Lösungs- oder Verbrennungskalorimetrie können die Bildungswärmen indirekt bestimmt werden. Der Grad der Genauigkeit dieser indirekten Methode ist aber bei weitem geringer, als der der direkten Messung, bei der allein die Wärmetönung der Reaktion

$$Me + N = MeN + Kal$$

zu ermitteln ist. In der nachstehenden Arbeit ist nun versucht worden, die Bildungswärmen verschiedener Metalle bei der direkten Vereinigung von Metall und Stickstoff zu messen.

Stickstoff reagiert im allgemeinen mit Metallen so träge, daß erst bei höheren Temperaturen und bei längerer Dauer eine vollständige Nitrierung des Metalles erreicht wird. Die Reaktion verläuft zwar in den meisten Fällen mit positiver Wärmetönung, die Hemmungen bei der direkten Vereinigung von Stickstoff und Metall sind aber so groß, daß der direkten Bestimmung erhebliche Schwierigkeiten erwachsen.

Die bisher bekannten Bildungswärmen sind deshalb größtenteils auf dem Wege über die Lösungswärmen der Nitride in verdünnten Säuren ermittelt worden.

Li_3N = 49500 cal.[1])	Ca_3N_2 = 111300 cal.[2])
Mg_3N_2 = 119700 cal.[3])	Sr_3N_2 = 95400 cal.
Fe_2N = 3000 cal.[4])	Ba_3N_2 = 93900 cal.

[1]) GUNTZ, Compt. rend. **123** (1896), 995; **140** (1905), 863.

[2]) GUNTZ u. BASSET, Journ. chim. physique **4** (1906), 1; GUNTZ u. BENOIT, Ann. chim phys. **20** (1923), 1.

[3]) MATIGNON, Compt. rend. **154** (1912), 1351.

[4]) FOWLER u. HARTOG, Journ. chem. Soc. **79** (1901), 299.

Eine andere indirekte Methode, nämlich die Verbrennung des Nitrides in der Bombe mit Sauerstoff unter Druck, ist von Fichter und Jenny[1]) bei der Bestimmung der Bildungswärme des Aluminiumnitrides (60000 cal.) angewandt worden. Dabei wurde, um eine möglichst vollständige Verbrennung zu Oxyd zu erreichen, Benzoësäure als Heizsubstanz zugemischt. Nach Frankenburger, Andrussow und Dürr[2]) beträgt die durch Verbrennung bestimmte Bildungswärme des $Li_3(FeN_2)$ 22,6 $\pm$ 2,3 cal.

Die Bildungswärme der Nitride läßt sich schließlich auch aus ihren Dissoziationsdrucken bei höheren Temperaturen nach der Nernst'schen Gleichung errechnen, wie das R. Lorenz und Wolcook[3]) für das Bornitrid (45000 cal bei 1745°), ebenso Stade und Higson[4]) für Vanadium- und Tantalnitrid (78000 bzw. 79000 cal) gezeigt haben.

Die direkte Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion Me + N = MeN war bisher noch bei keinem Metall durchgeführt worden. Die Bestimmung gelang dadurch, daß das zu nitrierende Metall in einem kleinen Platinbecherchen, welches in einem kleinen elektrischen Öfchen durch eine bekannte Heizenergie auf bestimmte Temperatur gebracht werden konnte, in einer Kalorimeterbombe in einer Stickstoffatmosphäre unter Druck erhitzt wurde. Hierdurch wurde erreicht, daß sich die Reaktion bei Temperaturen vollzieht, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit für eine möglichst weitgehende Nitrierung groß genug ist.

In ähnlicher Weise ist von Krause und Yee[5]) und von Franck und Hochwald[6]) die Nitrierungswärme des Calciumcarbides bestimmt worden.

Durch Vorversuche hat sich ergeben, daß sich in unserem Öfchen die Metalle Chrom, Mangan, Uran, Cer (Thor, Lanthan) beim Erhitzen bis 900° in der kurzen Zeit von 1 Minute und 45 Sekunden direkt nitrieren lassen, andere Metalle aber nur mit gewissen Zusätzen oder durch Umsatz mit Mg_3N_2 bzw. Li_3N.

Nachstehend soll nun die Anwendung dieser Methode der direkten Nitrierung für die Metalle Mangan und Chrom besprochen werden.

---

[1]) Fichter u. Jenny, Helv. Chim. Acta. **5** (1924), 448.
[2]) Frankenburger, Andrussow u. Dürr, Z. Elektrochem. **34** (1928), 632.
[3]) R. Lorenz u. Wolcook, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 289.
[4]) Stade u. Higson, Journ. chem. Soc. London **115** (1919), 215.
[5]) Krause u. Yee, J. Amer. Chem. Soc. **46** (1924), 1358.
[6]) Franck u. Hochwald, Z. Elektrochem. **31** (1925), 581.

Kalorimeter und Arbeitsweise

Das zu verwendende kleine elektrische Öfchen mußte so eingerichtet sein, daß das Verhältnis der durch die Heizung entwickelten Wärmemenge zu der bei der Reaktion entstehenden nicht gar zu ungünstig wird. Sehr bewährt hat sich in dieser Beziehung die in Fig. 1 wiedergegebene Einrichtung. In einem Verbrennungsschälchen aus Porzellan wurde in einer Chamottemasse ringförmig eine Spirale eines Platindrahtes von 0,15 mm eingebettet. In der Mitte der Chamottemasse wurde eine Öffnung freigelassen, in welche ein Platinbecherchen *c* eingepaßt war. Das Öfchen wurde an der Luft getrocknet und dann mehrere Stunden lang bei 400 und 800° gebrannt. Der Widerstand der Heizspirale betrug etwa 32 Ohm. Die Enden des Heizdrahtes *a* und *b* waren an die Stromzuleitungen in dem Deckel einer Kalorimeterbombe aus V_2A-Stahl angelötet. Bei Verwendung eines Heizstromes, dessen Spannung 160 Volt betrug, wurde im Öfchen nach 1 Minute 15 Sekunden 600—650°, nach 1 Minute 45 Sekunden 900° erreicht.

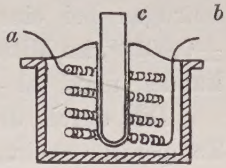

Fig. 1

Der Wasserwert des Kalorimeters ergab sich bei einer Füllung mit 2000 g Wasser beim Verbrennen von Benzoesäure zu 2402, von Naphthalin zu 2403 $\pm$ 1, von Hippursäure zu 2401 $\pm$ 2, von Paraffin (nach Roth) zu 2399,4 $\pm$ 1,8 und schließlich aus der elektrischen Eichung zu 2400 cal.

Der mittlere Wasserwert von 2400 $\pm$ 2 cal. erhöht sich noch um den Wasserwert des kleinen Öfchens (Chamotte, Porzellan, Platin) um 2 cal auf $W = 2402 \pm 2$ cal.

Die Bestimmung der Heizenergie durch Messung der Stromstärke und des Spannungsabfalles mit nachfolgendem Integrieren der erhaltenen Kurven durch Auswiegen ließ sich nicht durchführen, da sich hierbei häufig Differenzen von 10—100 cal auf 3000 cal Heizenergie ergaben. Ein Ersatz des Amperemeters durch ein Titrationskoulometer[1]) ergab keine besseren Resultate. Dagegen konnten, da keine Wattmesser zur Verfügung standen, durch experimentelle Festlegung der Temperaturerhöhung des Kalorimeters beim Anlegen einer bestimmten Heizspannung (zwischen 156—164 Volt) gut zusammenstimmenden Werte erhalten werden. Während des Heizens wurden alle 15 Sekunden der Spannungsabfall $V = 2V_1$ abgelesen und die erhaltene Temperaturerhöhung ΔT_1 in Abhängigkeit von der Summe

[1]) Roth u. Troitzsch, Z. Elektrochem. **36** (1930), 242.

dieser Spannungsdifferenzen V_1 aufgetragen. Man erhält so Eichgeraden mit $\sum_1^x V_1$ als Abszissen und ΔT_1 als Ordinaten, welche für das Öfchen dann ein für allemal festgelegt sind. Die Gleichung der Heizgeraden ist also $\Delta T_1 = a \sum_1^x V_1 + b$, wo a und b Ofenkonstanten sind.

Die Abweichungen der einzelnen Punkte von den Eichgeraden betrugen bei einer Heizzeit von 1 Minute 15 Sekunden maximal $\pm 0{,}0015^0$, im Mittel $\pm 0{,}0005^0$, bei einer Heizzeit von 1 Minute 45 Sekunden maximal $\pm 0{,}005^0$, die mittlere Abweichung ist $+ 0{,}0003^0$.

Die durch die Heizung bei den Nitrierungen hervorgerufene Temperaturerhöhung konnte nun stets nach der Summierung der abgelesenen Spannungen V_1 einfach aus der Eichgeraden abgelesen werden und zwar mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}001^0$.

Zur Kontrolle der Arbeitsweise wurde die Bildungswärme des Magnesiumoxydes durch Erhitzung von Magnesiummetall im Sauerstoff unter Druck auf obige Weise bestimmt. Es ergaben sich dabei Werte, die nur um ein geringes höher lagen, als der von v. Wartenberg bestimmte Wert.

Bei der direkten Nitrierung wurde es als ein sehr unangenehmer Mißstand empfunden, daß der gewöhnliche Bombenstickstoff etwa 0,5—1% Sauerstoff enthält, weil sich beim Erhitzen mit solchem Stickstoff neben dem Nitrid wechselnde Mengen von Oxyd bilden, deren analytische Bestimmung nicht immer mit der erforderlichen Genauigkeit durchführbar ist. Die Verwendung von reinem, sauerstofffreiem Stickstoff erwies sich als unumgänglich nötig. Hierdurch ergab sich weiter noch der Vorteil, daß die aufgenommenen Stickstoffmengen direkt durch Wägung mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnten.

Um die möglichst vollständige Befreiung des Stickstoffes von Sauerstoff zu erreichen, kann man eine der Sauerstoffmenge entsprechende Menge Wasserstoff in die Stickstoffbombe pressen und beide unter Druck über Kontaktmassen zu Wasser verbrennen (Franck und Hochwald[1]). Bedeutend einfacher erwies sich die Beseitigung des Sauerstoffs durch Absorption mit einer Lösung folgender Zusammensetzung: 25 cm³ gesättigte Ammonkarbonatlösung, 25 cm³ konz. Ammoniak, 50 cm³ Wasser und 10 g Ammonchlorid auf 300 g Kupfer und etwas Zinn, wie sie v. Wartenberg[2]) angegeben hat.

[1]) Franck u. Hochwald, Z. Elektrochem. **31** (1925), 581.

[2]) v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **36** (1930), 296.

Hierbei erhält man einen mit Ammoniak und Wasserdampf vermischten Stickstoff, der in beistehend skizzierter Apparatur von diesen Begleitstoffen befreit wurde.

In eine 10 Liter fassende Stahlflasche *A* wurde nach dem Einbringen der entsprechenden Menge obiger Lösung Stickstoff mit einem Druck bis zu 150 Atm. hineingepreßt. Dann wurde die Bombe, um die Absorption zu beschleunigen, in liegender Stellung langsam rotiert (6 Stunden). Diese Durchmischung durch die Rotation muß in der ersten Zeit nach der Füllung öfter unterbrochen werden, weil sich der Bombeninhalt durch die anfangs sehr heftige Absorption zu stark

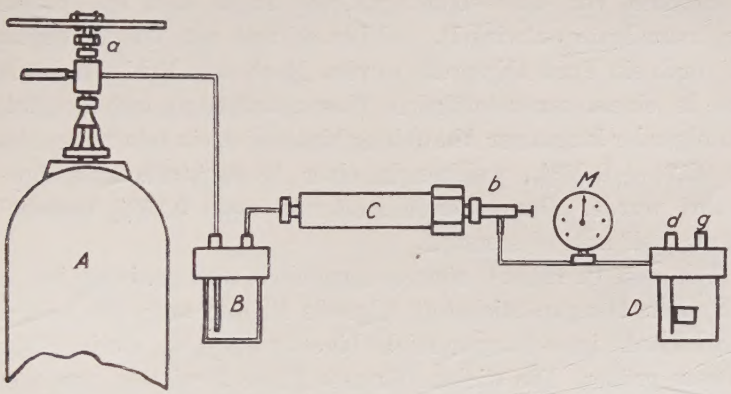

Fig. 2

erwärmt. An die Bombe *A* schloß sich zur Weiterreinigung des Gases zunächst eine kleinere, innen ausgebleite und mit Schwefelsäure beschickte Bombe *B*, an diese ein als Trockenrohr dienender, dickwandiger Stahlzylinder *C*, welcher durch Drahtnetze in mehrere Kammern geteilt war, welche nacheinander Glaswolle, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd enthielten. Die Füllung der Kalorimeterbombe *D*, welche schon vorher mit dem 99%igen Stickstoff ausgespült war, mit reinem Stickstoff geschah in der Weise, daß man zuerst 10—20 Minuten lang reinen Stickstoff langsam hindurchleitete, dann das Bombenventil *g* schloß und durch Einstellung der Feinregulierventile *a* und *b* den Druck langsam bis auf 25 Atm. steigerte. War die Bombe *D* gefüllt, so wurden die Ventile *d* und *b*, dann auch *a* geschlossen, so daß nach Entfernung der Bombe *B* das Manometer *M* entlastet war.

Bei jeder neuen Füllung der Bombe *A* mit Stickstoff wurden auch die Absorptions- und Trockenmittel erneuert.

In oben beschriebener Weise konnte die Kalorimeterbombe bis zu einem Druck von 50 Atm. mit reinem Stickstoff gefüllt werden. Sauerstoff ließ sich in diesen Stickstoffüllungen nicht mehr nachweisen.

Mangannitrid

Zur Nitrierung wurde ein reines, pyrophores Mangan verwendet, welches durch Elektrolyse einer gesättigten Manganchlorürlösung erhalten wurde. Als Anode diente ein Graphitstab, als Kathode Quecksilber; Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Diaphragma getrennt. Nach $1^1/_2$stündigem Elektrolysieren bei einer kathodischen Stromdichte von 0,05—0,08 Amp./cm² hatte sich ein plastisches Manganamalgam entwickelt, welches schnell mit Wasser gewaschen und durch ein Tuch abgepreßt wurde. Nach dem Erhitzen des Amalgams in einem sauerstofffreien Wasserstoffstrom auf Rotglut mit nachfolgender langsamer Abkühlung hinterblieb ein sehr reines Mangan von $99{,}75 \pm 0{,}05\%$, welches in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt wurde. Der fehlende Rest von etwa $0{,}25\%$ besteht zum größten Teil aus Wasserstoff.

Wie von G. Hägg[1]) röntgenographisch nachgewiesen ist, treten im System Mangan-Stickstoff folgende Phasen auf: Die Löslichkeit des Stickstoffs im α-Mangan reicht bis etwa $0{,}5\%$ N_2, die im β-Mangan ist etwas größer. Die stickstoffärmste Phase δ existiert nur oberhalb 500° und wird bei etwa $2{,}0\%$ N_2 homogen. Die nächst höhere Nitridphase ε ist unterhalb 400° zwischen 6 und $6{,}5\%$ N_2 homogen, oberhalb 400° im Gebiet zwischen 3,4—$6{,}5\%$. Die ζ-Phase reicht von 9,2 bis $11{,}9\%$ N_2. Die stickstoffreichste Phase η beginnt bei $13{,}5\%$ N_2. Die stickstoffreichste Homogenitätsgrenze der ε-Phase (bei $6{,}5\%$) entspricht in der Zusammensetzung etwa Mn_4N, die stickstoffärmste Homogenitätsgrenze der ζ- und η-Phase bei 9,2 bzw. $13{,}5\%$ N_2 entsprechen der Formel Mn_5N_2 ($9{,}26\%$ N_2) und Mn_3N_2 ($14{,}54\%$ N_2); jedoch war bei sämtlichen Phasen eine regelmäßige Lagerung der Atome nicht nachweisbar.

Nach G. Valensi[2]) nimmt die Stickstoffaufnahme des Mangans mit steigender Temperatur ab, nämlich von $13{,}3\%$ bei 390° auf $6{,}0\%$ bei 1050°. Nach Duparc, Wenger und Cimermann[3]) geht die Stickstoffbindung bei 700—780° durch ein Maximum von $7{,}08\%$. Mit steigendem Druck erhöht sich die aufgenommene Stickstoffmenge auf

[1]) G. Hägg, Z. phys. Chem. 4 (1929), 346.

[2]) G. Valensi, Journ. chim. physique 26 (1929), 152, 202.

[3]) Duparc, Wenger u. Cimermann, Helv. Chim. Acta 12 (1928), 806.

9,46% bei 60 Atm. Die Zunahme zwischen 1 und 10 Atm. ist jedoch gering.

Bei unseren Versuchen ergaben sich bei der Nitrierung in der Kalorimeterbombe bei 500—600° und bei 900—1000° folgende Prozentgehalte an Stickstoff im Reaktionsprodukt:

$t^0 = 500—600^0$	P = 25 atm.	$N_2 = 8{,}85\%$
	25	8,94
	16	8,27
	25	8,90
	25	7,13
$t^0 = 900—1000^0$	10	8,45—9,05

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß sich die aufgenommene Stickstoffmenge mit der Änderung des Druckes kaum ändert, auch bewegen sich die in der Zeit von 1 Minute 45 Sekunden und in 1 Minute 15 Sekunden aufgenommenen Stickstoffmengen in denselben Grenzen.

Der Stickstoffgehalt der nitrierten Proben nähert sich stark dem des Mangannitrides von der Zusammensetzung Mn_5N_2.

Die für 1 Mol N_2 gefundenen Bildungswärmen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. (Vorversuche, bei denen die Bestimmung der Heizenergie nicht ganz sicher war, hatten Bildungswärmen von 65490, 51530 und 50360 cal ergeben.) In den einzelnen Spalten der Tabelle sind angegeben: Die eingewogenen Manganmengen G in Gramm, die aufgenommenen Stickstoffmengen g in Gramm, die gemessene Temperaturerhöhung ΔT, das ΔT_1 der Eichgeraden, und die Differenz, das Δt für die aufgenommene Stickstoffmenge. Die nächste Spalte gibt die durch die Reaktion entwickelten Kalorien $q_1 = \Delta t \cdot W$.

Da die ersten drei Versuche noch mit sauerstoffhaltigem Stickstoff ausgeführt sind, so sind bei ihnen noch angegeben: die gebildeten Oxydmengen, diese als Mn_3O_4 berechnet, und die dadurch entwickelten Kalorien q_2.

Die letzte Spalte enthält die sich ergebende Bildungswärme Q/Mol Mn_5N_2.

Tabelle 1

Nr.	G	g_{N_2}	ΔT	ΔT_1	Δt	q_1	g_{O_2}	Mn_3O_4	q_2	q_1 korr.	Q
1	0,8264	0,0802	1,276	1,204	0,072	172,94	0,0024	0,0086	12,2	160,74	**56280**
2	0,8451	0,0821	1,152	1,083	0,069	165,74	0,0025	0,0098	12,7	153,04	**52230**
3	0,8360	0,0821	1,271	1,201	0,070	168,14	0,0016	0,0041	5,9	162,24	**55370**
4	0,8677	0,0783	1,279	1,212	0,067	160,93					**57582**
5	0,7002	0,0684	1,325	1,267	0,058	139,33		($W = 2402{,}3$)			**57180**
6	0,7423	0,0569	1,119	1,071	0,048	115,31					**56775**

Der Stickstoffgehalt der oxydhaltigen Proben wurde nach KJELDAHL ermittelt und die Differenz gegenüber der Gewichtszunahme als Sauerstoff verrechnet. Etwa 3—4% des Mangans bleiben so ungebunden zurück. Wegen der großen Wärmetönung der Reaktion: $3\,Mn + 2\,O_2 = Mn_3O_4 + 343{,}8$ cal[1]) beeinflussen schon kleine Analysenfehler das Ergebnis merklich. Durch Verwendung von reinem Stickstoff ist diese Fehlerquelle ausgeschaltet worden.

Da die $\Delta\, T_1$-Werte eine mittlere Genauigkeit von $\pm 0{,}0005$ haben, die sich auch auf den Differenzwert $\Delta\, t$ überträgt, so ergibt sich die Fehlergrenze für die einzelne Bestimmung zu ± 300—600 cal, je nach Einwaage.

Als Mittelwert der Wärmetönung der Reaktion

$$5\,Mn + N_2 = Mn_5N_2$$

ergibt sich aus allen Versuchen der Wert von 55900 cal, aus den genaueren Versuchen 4—6: **57180 ± 400** cal.

Die Verbrennung von stickstoffhaltigem Mangan in der Kalorimeterbombe unter Druck[2])

Die Bildungswärme der Manganitride läßt sich auch aus der Differenz folgender thermochemischer Gleichungen bestimmen:

$$\begin{aligned} 1\text{ g Mn} + O_2 &= \text{Manganoxyd} + Q_1 \\ (1+x)\text{ g Mangannitrid} + O_2 &= \text{Manganoxyd} + x\text{ g } N_2 + Q_2 \\ \hline 1\text{ g Mn} + x\text{ g } N_2 &= (1+x)\text{ g Nitrid} + (Q_1 - Q_2)\text{ cal.} \end{aligned}$$

Die Bindungswärme pro Mol Stickstoff ist dann gleich

$$\frac{Q_1 - Q_2}{x} \cdot 28 \text{ cal.}$$

Die Bildungswärme des Manganoxyds (Mn_3O_4) ist von W. ROTH[3]) zu 342000 cal bestimmt worden, während ältere Messungen von LE CHATELIER[4]), RUFF und GERSTEN[5]) nur 329 bzw. 328 cal ergaben. Bei der Verbrennung des Mangans in der Kalorimeterbombe entsteht neben Mn_3O_4 auch noch Mn_2O_3, selbst wenn man durch Hinzufügen von Heizsubstanzen die Verbrennungstemperatur erhöht. Ebenso

---

[1]) In der Berechnung von q_2 in Tabelle 1 ist für die Wärmetönung 325 cal. eingesetzt, da die Oxydation nicht quantitativ bis zum Mn_3O_4 verlief.

[2]) Diese Versuche sind von Herrn Dipl.-Ing. H. JÜTTNER ausgeführt worden.

[3]) W. ROTH, Z. angew. Chemie **42** (1929), 983.

[4]) LE CHATELIER, Compt. rend. **122** (1896), 81.

[5]) RUFF u. GERSTEN, Ber. **46** (1913), 401.

entsteht beim Verbrennen des Mangannitrides neben Mn_3O_4 noch niederes Oxyd. Wenn immer unter denselben Bedingungen gearbeitet wird, so müßte das Verhältnis von Mn_3O_4 zu MnO im Verbrennungsprodukt immer das gleiche sein. Nachträgliche Untersuchung ergab auch, daß der MnO-Gehalt der verbrannten Produkte in den meisten Fällen ungefähr derselbe war. Damit erübrigt sich eine Umrechnung der Verbrennungswärme des Mangans zu reinem Mn_3O_4 auf Grund der Analyse des Verbrennungsproduktes. Es können in den obigen Gleichungen also direkt die kalorimetrisch gemessenen Wärmemengen pro Gramm Mangan bzw. für $1 + x$ g Nitrid eingesetzt werden, wo x die einem Gramm Mangan entsprechende Menge Stickstoff ist, entsprechend der Zusammensetzung des nitrierten Produkts.

Unter diesen Bedingungen wurde zuerst die Verbrennungswärme von pyrophorem Mangan zu einem Oxydgemisch bestimmt und im Mittel von 10 Bestimmungen zu 1845,4 cal pro Gramm gefunden. Die Verbrennung erfolgte in einem mit gebrannter Magnesia ausgekleideten Quarzschälchen bei 25 atm. Sauerstoffdruck. Zur Zündung diente ein Nickeldraht bestimmter Länge, als Heizsubstanz flüssiges Paraffin (0,24 g) nach W. Roth.

Beim Erhitzen von Manganamalgam im Stickstoffstrom auf 600—700° resultiert ein Produkt mit 5,1% Stickstoff. 1 g Mangan dieses nitrierten Produktes entspricht also 0,0537 g Stickstoff.

Die Verbrennung dieses nitrierten Mangans in der Sauerstoffbombe unter gleichen Bedingungen ergab als Mittel aus 10 Versuchen 1725,5 cal.

Die Differenz Q_1—Q_2 beträgt also 119,9 cal., welche bei der Aufnahme von 0,0537 g N_2 im Mangan entstehen. Die Bindungswärme von 28 g Stickstoff durch Mangan ist dann $= \frac{119{,}9}{0{,}0537} \cdot 28$ cal. = 62400 cal./Mol N_2.

Dieser Wert stimmt noch ziemlich gut mit dem durch die direkte Nitrierung ermittelten Wert von 57180 cal, wenn man bedenkt, daß diese Vereinfachung der Bestimmung nicht dieselbe große Genauigkeit besitzen kann, wie die vorher beschriebene Methode.

Chromnitrid

Zur Nitrierung wurden zwei verschiedene Chromsorten verwendet: 1. Stücke von Elektrolytchrom, hergestellt nach dem von dem einen von uns (Neumann) früher angegebenen Verfahren[1]), von

[1]) B. Neumann, Z. Elektrochem. 7 (1901), 656.

99,71 $\pm$ 0,09% Reinheit, welches für die Nitrierung ganz fein zerpulvert wurde, und 2. ein aus Chromamalgam hergestelltes pyrophores Chrom von 99,2—99,6% Reinheit, mit 0,4—0,8% Wasserstoff. Der Wasserstoff wurde durch Verbrennen des Chroms im Sauerstoffstrom bestimmt.

Der Elektrolyt zur Darstellung des Chromamalgams[1]) bestand aus einer Lösung von 100 g $CrCl_3 \cdot 6$ aq, 50 cm³ konz. Salzsäure und 750 cm³ Wasser. Die kathodische Stromdichte betrug 3 Amp./cm² bei 40°. Als Elektrolysiergefäß wurde ein Glastrichter verwendet, der von außen gekühlt war, und in dessen Halse (1,4 cm Durchmesser) sich das als Kathode dienende Quecksilber befand. Ein Graphitstab, umgeben von einem Diaphragma diente als Anode. Der Anodenraum war verschlossen, um das entstehende Chlor absaugen zu können. Hierdurch wurde sowohl eine Verunreinigung des Quecksilbers, wie die Vermischung des von der Kathode aufsteigenden Wasserstoffs mit dem anodischen Chlor, und damit eine Explosionsmöglichkeit des event. entstehenden Chlorknallgases vermieden.

Das in 3—4 Stunden entstandene Chromamalgam wurde wie das Mangan schnell gewaschen, durch ein Tuch gepreßt und das Quecksilber im sauerstofffreien Wasserstoffstrom bei Rotglut abdestilliert.

Das System Chrom—Stickstoff ist von R. Blix[2]) röntgenographisch untersucht worden. Die Löslichkeit des Stickstoffs in der α-Chromphase ist sehr gering. Das Homogenitätsgebiet der β-Phase mit der Sättigungsgrenze von 11% Stickstoff liegt unterhalb der der Formel Cr_2N entsprechenden Stickstoffkonzentration von 11,85%. Eine regelmäßige Gruppierung der eingelagerten Stickstoffatome konnte nicht nachgewiesen werden. Die γ-Phase besitzt die Zusammensetzung CrN mit 21,7% N_2.

Aus den von Valensi bestimmten Isothermen des Systems Cr-N_2 folgt, wie Tammann[3]) zeigen konnte, daß unterhalb 950° die Chrom-Stickstoffmischkristalle in zwei feste Phasen zerfallen, deren Zusammensetzung mit fallender Temperatur sich immer mehr der von Cr_2N und CrN nähert.

Duparc, Wenger und Schusselé[4]) fanden die maximale Stickstoffabsorption des Chroms bei 800° zu etwa 12% nach 2stündigem Erhitzen. Mit steigendem Druck nahm die aufgenommene Menge etwas zu.

[1]) Vgl. Valensi, l. c.
[2]) R. Blix, Z. phys. Chem. **3** (1929), 229.
[3]) Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **188** (1930), 896.
[4]) Duparc, Wenger u. Schusselé, Helv. Chim. Acta **13** (1930), 917.

Wir erhielten bei unseren Nitrierungsversuchen in der Kalorimeterbombe bei 25 atm. Druck bei etwa 600° nach 1 Min. 15 Sek. eine Stickstoffaufnahme von nur 0,65%, bei etwa 900°, aber nach 1 Min. 45 Sek. eine solche von 15,0—24,0 g N_2 auf 100 g Chrom (auffällig war, daß die Stickstoffaufnahme bei Verwendung sauerstoffhaltigen Stickstoffs scheinbar größer ist).

Das erhaltene Produkt war in Säure unlöslich, bestand also zum größten Teil aus CrN (Cr_2N ist säurelöslich).[1])

Da die Chromnitride 1 Atom Stickstoff im Molekül enthalten, so ist die Bildungswärme Q bei den in der nachstehenden Tabelle 2 zusammenstehenden Versuchen auch für 1 Atom Stickstoff berechnet. g ist die von der Chromeinwaage aufgenommene Stickstoffmenge, q_1 die von dieser Stickstoffmenge bei der Nitrierung entwickelten Kalorien.

Tabelle 2.

Nr.	Einwaage	$g \cdot N_2$	T	T_1	t	q_1	Q	
1	0,5238	0,1187	1,837	1,727	0,110	264,22	31182	Pyrophores
2	0,5329	0,1167	1,857	1,751	0,106	254,61	30490	Chrom
3	0,7800	0,1820	1,828	1,667	0,161	386,72	29765	Elektrolyt-
4	0,8807	0,2086	1,956	1,774	0,182	437,16	29356	chrom
5	0,9692	0,2302	1,931	1,731	0,200	480,40	29233	
6	0,5161	0,0846	1,835	1,762	0,073	175,37	29037	Pyrophores
7	0,7702	0,1213	1,778	1,670	0,108	259,42	29960	Chrom

Die Versuche Nr. 1—5 sind noch mit sauerstoffhaltigem Stickstoff durchgeführt. Eine Bestimmung der Oxydmenge war aber nicht möglich, da es ein geeignetes Zersetzungsmittel für Chromnitrid noch nicht gibt.[2]) Eine Bestimmung des Stickstoffs des Chromnitrids durch Erhitzen mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome führte nicht zum Ziele, da sich schon unterhalb 1000° beträchtliche Mengen Sauerstoff aus dem Kupferoxyd–Nitridgemisch entwickelten und gleichzeitig eine merkliche Spaltung der Kohlensäure eintrat. Aus dem aufgefangenen Stickstoff lassen sich zwar Kohlenoxyd und Sauerstoff entfernen, die Fehler dieser Bestimmungsmethode werden aber zu groß.

Da die mit dem Elektrolytchrom erhaltenen Bildungswärmen im sauerstoffhaltigen Stickstoff gut mit den Werten übereinstimmen, die sich für pyrophores Chrom im sauerstofffreien Stickstoff ergaben, so ist anzunehmen, daß hier die gebildeten Oxydmengen vernachlässigt

[1]) Vgl. Moldenhauer, Die Reaktionen des freien Stickstoffs, 1920.

[2]) Duparc, l. c.

werden können. An den Proben war kaum ein grüner Anflug zu erkennen. Anders liegen die Dinge beim pyrophoren Chrom, dessen Werte im sauerstoffhaltigen Stickstoff um etwa 1200 cal zu hoch ausfielen.

Trotzdem die Fehlergrenze jeder Einzelbestimmung etwa $\pm$ 900 cal beträgt, ergibt sich die Bindungswärme von 1 Atom Stickstoff bei der Vereinigung mit Chrom aus Versuch 6 und 7 im Mittel zu **29500 $\pm$ 500** cal, unter Mitberücksichtigung der Versuche 3—5 zu 29470 $\pm$ 400 cal.

Bildungswärme und Dissoziationsspannung der Nitride des Chroms und des Mangans

Stickstoff löst sich im Chrom bei höheren Temperaturen unter Mischkristallbildung, das System Chrom—Stickstoff ist dann divariant, die Dissoziationsspannungen des nitrierten Produktes sind abhängig vom Stickstoffgehalt des Bodenkörpers. Bei Temperaturen unterhalb 950° findet jedoch bei Gehalten von 12—27 g Stickstoff auf 100 g Cr, also in den Grenzen, in denen sich auch die Nitrierungen in der Kalorimeterbombe bewegen, eine Spaltung der Mischkristalle in zwei feste Phasen statt, damit wird das System univariant, jeder Temperatur entspricht nun ein ganz bestimmter Gleichgewichtsdruck.

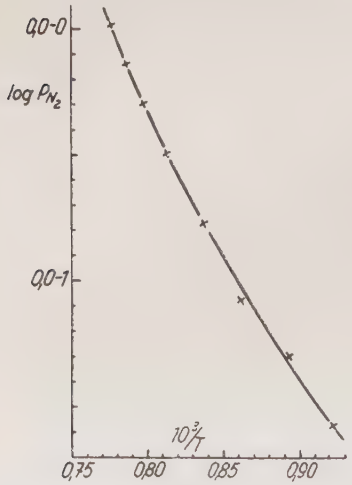

Fig. 3

Trägt man diese konstanten Gleichgewichtsdrucke $P_{N_2(atm.)}$ in Abhängigkeit von $1/T \cdot 10^3$ auf, so erhält man die in Fig. 3 wiedergegebene Kurve. Die lineare Beziehung, welche für viele univariante Systeme gilt, trifft nicht zu. $d\,P$ nimmt mit steigenden Temperaturen zu (Valensi). Aus der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K_{N_2} = P_{N_2}^{1/2}$ von der Temperatur T

$$Q = -\frac{4{,}571}{2} \cdot \frac{\log P_2 - \log P_1}{1/T_2 - 1/T_1}$$

errechnet sich die Bildungswärme Q/Atom N_2 für die Temperaturen

$t = 830°$ zu $Q = 19900$ cal.
940° 23000 „
(1008°) (37400) „

Da sich der Verlauf der Kurve der Fig. 3 durch eine Gleichung der Art

$$\ln p = \alpha \ln T - \beta/T + C$$

wiedergeben läßt, so ist es nicht uninteressant, die aus diesen Gleichgewichtsdrucken nach der Nernstschen Näherungsformel sich errechnenden Bildungswärmen:

$$\log P_{N_2}^{1/2} = -\frac{Q}{4{,}571\,T} + \frac{1{,}75}{2}\log T + 1{,}3$$

mit der gefundenen Bildungswärme $Q = 29500$ cal zu vergleichen.

Die folgende Zusammenstellung gibt die Gleichgewichtsdrucke $P_{N_2(atm.)}$ bei den entsprechenden Temperaturen und die sich daraus ergebende Bildungswärme für $t = 20^0$.

T	P_{N_2}	Q	T	P_{N_2}	Q
1083	0,0264	23450	1233	0,3193	24500
1123	0,0500	23700	1253	0,5037	23800
1163	0,0843	24050	1273	0,7181	23800
1193	0,1710	23900	1288	1,0356	23700

Die Dissoziationsspannungen des nitrierten Mangans sind im Gebiet von 0—12 g Stickstoff auf 100 g Mangan durchweg vom Stickstoffgehalt des Bodenkörpers abhängig. Trägt man die Logarithmen der von Valensi bestimmten Dissoziationsdrucke, die einem bestimmten Stickstoffgehalt des Bodenkörpers entsprechen, in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so erhält man in einiger Annäherung Gerade, die mit steigender Konzentration des Bodenkörpers an Stickstoff zu höheren Werten von $1/T$ verschoben sind, deren Neigungswinkel jedoch konstant zu sein scheint. Aus der Gleichung:

$$Q = \frac{4{,}571\,(\log \cdot P_N'' - \log \cdot P_N')}{(1/T_1 - 1/T_2)}$$

berechnet sich aus der Änderung der Druckwerte mit der Temperatur bei einem Stickstoffgehalt im Bodenkörper von 11; 8,58; 7,55 und 6,7 g N_2/100 g Mn eine Wärmetönung von 17150 cal/Mol N_2. Für einen Gehalt von 3,5 g N_2 in 100 g Mn berechnet sich aus den von Shukow[1]) angegebenen Druckwerten für 910° und 1175° eine Wärmetönung von 51500 cal. Man erhält also aus den von Valensi und den von Shukow angegebenen Dissoziationsdrucken stark abweichende

[1]) Shukow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42** (1910), 42; Chem. Zbl. **1910**, I, 1220; vgl. auch Lorenz u. Woolcock, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 291.

Zahlen, die mit dem kalorimetrisch gemessenen Wert von 57180 cal nicht übereinstimmen.

Die Dissoziationsdrucke in den Systemen Metall–Stickstoff scheinen sich nicht mit der für eine rechnerische Verwertung nötigen Genauigkeit bestimmen zu lassen, so daß über den Einfluß der Mischkristallbildung auf die Berechnung des Gleichgewichts aus thermochemischen Gleichungen nichts Quantitatives angegeben werden kann.

In dem vorhergehenden Teile der Arbeit ist eine Methode angegeben worden, die es gestattet die Bildungswärme der Nitride aus Metall und Stickstoff direkt durch Erhitzen des Metalls in einem kleinen Öfchen in der Kalorimeterbombe unter Druck zu bestimmen. Auf diese Weise waren die Bildungswärmen von Chrom- und Mangannitrid schon bestimmt worden. Im folgenden ist nun in eben derselben Weise die Bildungswärme von Li_3N bestimmt worden. Beryllium, Aluminium und Magnesium nehmen jedoch bei den erforderlichen kurzen Azotierungszeiten keine genügende Stickstoffmengen auf, die eine direkte Bestimmung der Azotierungswärmen ermöglichen. Es gelang jedoch durch Zusatz von Katalysatoren, nämlich von Fluoriden und Oxyden der Metalle, die Azotierungsgeschwindigkeiten erheblich zu steigern und auf diese Weise doch noch eine direkte Bestimmung der Bildungswärme dieser Nitride zu erreichen. Aus den Azotierungswärmen bei Zusatz von Li_3N zu bisher azotierten Metallen läßt sich die Bildung von Lithiumnitrid–Metallnitridkomplexen bestätigen.

Lithiumnitrid

Zu den Versuchen wurde Lithiummetall (Kahlbaum) von Öl befreit, eine kleiner Würfel blank herausgeschnitten und in den Erhitzungstiegel eingewogen. Das Lithium lief an der Luft bläulich an, ohne jedoch sein Gewicht während der Wägung zu ändern. Als Material für den Tiegel eigneten sich am besten Eisen und ein Chromnickelstahl. Platin- und Kupfertiegel wurden beim Azotieren des Lithiums durch Erhitzen bis $\approx 600^0$ zerstört.

Nach Frankenburger[1]) reagieren Stickstoff und Lithium schon

[1]) W. Frankenburger, Z. Elektrochem. **32** (1926), 490.

bei Zimmertemperatur langsam miteinander, bei 450° erfolgt die Vereinigung unter Glühen. Bei 25 Atm. Stickstoffdruck setzte demgemäß in der Kalorimeterbombe schon beim Aufnehmen der Vorperiode die Azotierung von selbst ein, nicht jedoch, wenn der Druck nur 1 Atm. betrug. Beim Erhitzen des Lithiums auf 600° in der Kalorimeterbombe (Heizzeit 1 Minute) unter Stickstoff von Atmosphärendruck blieb jedoch die Stickstoffaufnahme nur unvollständig (im Mittel 22,74% gegen 40,05% in Li_3N) und erfolgte auch noch während der Nachperiode. Die Beeinflussung war so stark, daß sich stets zu tiefe Werte ergaben. Durch Steigerung der Heizzeit um 15 Sekunden ($t = 750°$, $p = 1$ Atm.) konnte ebenfalls keine vollständige Azotierung erreicht werden, da bei dieser Temperatur Lithiumnitrid schmilzt und die Schmelze auch bei kleinen Einwaagen über den Rand des Eisentiegels in das Erhitzungsöfchen kroch und dieses für weitere Versuche unverwendbar machte.

Eine störungsfreie Bestimmung konnte jedoch bei einem Stickstoffdruck von 5 Atm. und einer Heizdauer von 1 Minute ($t = 600°$) durchgeführt werden. Die Stickstoffaufnahme erfolgte quantitativ. Das erhaltene Lithiumnitrid, das die Form des ursprünglichen Lithiumwürfelchens beibehalten hatte, war nicht geschmolzen, hart, von schwarzer Farbe und teilweise mit siegellackroten Flecken bedeckt.

Die auf diese Weise durchgeführten Azotierungen sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Hier haben die Buchstaben am Kopf der einzelnen Spalten dieselbe Bedeutung wie in den früheren und noch folgenden Tabellen: G, die eingewogene Metallmenge in Gramm, g N_2 die aufgenommene N_2-Menge (bestimmt durch Gewichtszunahme und Analyse) in Gramm und in Prozenten, ΔT die gemessene Temperaturerhöhung, ΔT_1 der entsprechende Wert der Eichgeraden, Δt die Differenz, die der aufgenommenen N_2-Menge entspricht, $q_1 = \Delta t \cdot W$ (Wasserwert), die Wärmetönung der Reaktion, Q die Wärmetönung pro Mol. Der Wasserwert W betrug wie bei den früheren Messungen 2402,3.

Tabelle 3

Heizzeit 1 Minute, erreichte Temperatur 620°, Druck 5 Atm. N_2

Nr.	G	g N_2 gewogen	Analys.	% N_2	ΔT	ΔT_1	Δt	q_1	Q
1	0,1524	0,1016	—	40,00	1,0445	0,9030	0,1415	339,94	46860
2	0,1000	0,0667	—	40,01	0,9989	0,9060	0,0929	223,15	46870
3	0,2296	0,1526	0,1527	39,93	1,1451	0,9320	0,2131	512,01	47000
4	0,1356	0,0894	0,0894	39,73	1,0361	0,9100	0,1261	302,93	47460
5	0,2112	0,1407	—	39,98	1,1120	0,9128	0,1992	478,53	47643

Die Bildungswärme des Lithiumnitrids pro Mol Li_3N ergibt sich als Mittelwert aus den vorstehenden Bestimmungen zu

47166 cal

mit einer mittleren Abweichung von ±308 cal, bei einer Maximalabweichung von +477 cal.

Gunz bestimmte aus der Lösungswärme des Lithiumnitrids in Wasser die Bildungswärme des Li_3N zu 49500 cal. Dieser Wert wurde von W. A. Roth[1]) auf 47000 cal korrigiert. Die Übereinstimmung ist also eine sehr gute.

Aluminiumnitrid

Zu den Azotierungsversuchen wurde ein sehr reines Blockaluminium der Zusammensetzung 99,82% Al, 0,11% Si, 0,07% Fe, das uns von den Lauta-Werken freundlichst zur Verfügung gestellt war, und eine Aluminiumbronze verwandt. Das Blockaluminium wurde gefeilt, gebeutelt und magnetisch enteisent, die Aluminiumbronze mit Äther und Schwefelsäure gereinigt. Die Versuche wurden im Platintiegel durchgeführt unter 25 Atm. N_2-Druck.

Stickstoff reagiert mit Aluminium bei 820° lebhaft unter Erglühen.[2]) Jedoch bleiben die Stickstoffaufnahmen bei den für die Bestimmung der Bildungswärme notwendigen kurzen Heizzeiten nur sehr gering, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

Tabelle 4

Nr.		Heizzeit in Min.	Maximal-Temp. in °C	Einwaage	N_2-Aufnahme	
					in g	in %
1	Blockaluminium	1,15	650	0,6234	0,0000	0,00
2	„	1,45	900	0,7615	0,0004	0,00
3	„	2	1000	0,6854	0,0008	0,12
4	„	2	1000	0,5860	0,0010	0,17
5	„	2	1000	0,2573	0,0015	0,50
6	Aluminiumbronze	2	1000	0,2494	0,0034	1,34

Die N_2-Aufnahmen sind also so gering, daß eine direkte Bestimmung der Bildungswärme unmöglich ist. Auf diese Weise gelang die direkte Bestimmung der Bildungswärme des Aluminiumnitrids auch Fichter[3]) nicht. Wir versuchten nun durch Zusätze die aufgenommenen Stickstoffmengen zu erhöhen, mit dem Erfolg, daß bei

[1]) W. A. Roth, L. B., Erg.-Bd. 1 (1927), 817.
[2]) Z. anorg. Chem. 54 (1907), 322.
[3]) F. Fichter u. F. Jenny, Helv. chim. Acta 5 (1922), 449.

Zusatz von Na-, Ca- und Ba-Fluorid[1]) Azotierungsgrade erreicht wurden, die eine Bestimmung der Bildungswärme des Nitrids ohne weiteres ermöglichten.

Über die Versuche, die Azotierung durch Zusätze zu erhöhen, gibt die folgende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 5

Heizzeit in Min.	Heiz-temperatur in ° C	Einwaage	Katalysator Zusatz in % der Einwaage	% N_2-Aufnahme der Reaktion
		Blockaluminium		
1,45	900	0,6275	20 Al_2O_3	0,00
1,45	900	0,4953	20 MgO	0,00
1,45	900	0,5570	20 TiO_2	0,25
1,45	900	0,6389	20 CeO_2	0,23
1,45	900	0,6189	20 ThO_2	0,18
1,45	900	0,7858	20 $BaCl_2$	0,00
1,45	900	0,3979	20 BaF_2	0,64
1,45	900	0,4904	12 Li_3N	0,93
1,45	900	0,8209	Al–Na-Legierung 1% Na	0,09
1,45	900	0,5841	20 NaF	7,96
1,45	900	0,5448	13,4 NaF	4,02
1,45	900	0,6600	20 NaF	5,71
		Aluminiumbronze		
2	1000	0,3759	19,3 Li_3N	19,70

Zusätze von Al_2O_3, MgO, $BaCl_2$, Na in den angegebenen Mengen erwiesen sich als unwirksam. Mit TiO_2, CeO_2, ThO_2, BaF_2-Zusätzen setzt bei einer Heizzeit von 1,45 Minuten die Azotierung ein, die bei 2 Minuten und 1000° noch erheblich gesteigert werden konnte. NaF ergab die höchsten N_2-Aufnahmen, die jedoch bei der angegebenen Heizzeit auch noch nicht zur Bestimmung der Bildungswärme genügten. Auf die Azotierungen mit Li_3N ist noch an anderer Stelle zurückzukommen.

Zur Bestimmung der Bildungswärme des AlN wurde deshalb mit einer Heizzeit von 2 Minuten und einer maximalen Erhitzungstemperatur von 1000° gearbeitet. Als bester Katalysator erwies sich NaF, der bei Zusatz von 15% einen Azotierungsgrad von 24,35% erreichte. Die Pt-Tiegel weiteten sich am unteren Ende etwas aus.

Die folgende Tabelle 6 gibt die unter Zusatz von NaF, CaF_2 und BaF_2 ermittelten Bildungswärmen pro Mol AlN.

[1]) Vgl. auch bei A. Mittasch u. W. Frankenburger, Z. Elektrochem. 36 (1930), 571.

Tabelle 6

Heizzeit 2 Minuten, Maximal-Erhitzungstemperatur 1000°, N_2-Druck 25 Atm.

Nr.	G	Katalysator	Menge in g	Menge in %	g N_2 gewogen	g N_2 analys.	in %
			Aluminiumpulver				
1	0,1280	NaF	0,0192	15	—	—	—
2	0,2503	NaF	0,0376	15	0,0700	0,0766	23,43
3	0,2482	NaF	0,0438	15	0,0728	0,0792	24,18
4	0,3079	CaF_2	0,0615	20	0,0582	0,0649	17,30
5	0,2890	CaF_2	0,0579	20	0,0590	0,0664	18,70
6	0,3915	BaF_2	0,0779	20	0,0643	0,0725	15,63
			Blockaluminium				
7	0,6917	CaF_2	0,1383	20	0,0676	0,0727	9,30
8	0,8292	NaF	0,1658	20	0,1728	0,1182	14,62
9	0,6500	NaF	0,1300	20	0,1068	0,1115	12,48

Nr.	G	Katalys.	ΔT	ΔT_1	Δt	q_1	Q
			Aluminiumpulver				
1	0,1280	NaF	2,1569	2,0868	0,0701	168,42	55117
2	0,2503	NaF	2,0971	1,9710	0,1261	302,97	55390
3	0,2482	NaF	2,1514	2,0174	0,1340	321,94	56934
4	0,3079	CaF_2	2,0729	1,9640	0,1089	261,64	56467
5	0,2890	CaF_2	2,1600	2,0483	0,1117	268,37	56870
6	0,3915	BaF_2	2,1079	1,9822	0,1257	302,01	58340
			Blockaluminium				
7	0,6917	CaF_2	2,2514	2,1312	0,1202	288,79	56934
8	0,8292	NaF	2,2053	2,0048	0,2004	481,48	57053
9	0,6500	NaF	2,4246	2,2300	0,1946	467,55	58730

Für die Bildungswärme des AlN ergibt sich als Mittel aus den Versuchen 4—9 ein Wert von

57400 cal

mit einer mittleren Abweichung von ± 750 cal und einer maximalen Abweichung von $+1330$ cal.

Fichter und Jenny[1]) fanden bei der Verbrennung von 24% AlN mit Benzoesäure und komprimiertem Sauerstoff in der Kalorimeterbombe für die Bildungswärme von AlN die Werte 61000 und 62700 cal. Dieser Wert ist insofern mit einiger Unsicherheit behaftet, da das AlN nicht vollständig verbrannte und außerdem Verluste an Benzoesäure und an Nitrid in der Pastillenpresse unvermeidlich waren. Matignon[2]) errechnet für die Bildungswärme des AlN 55000 cal,

[1]) F. Fichter u. E. Jenny, Helvet. chim. Acta 5 (1922), 448.

[2]) C. Matignon, Chem.-Ztg. 38 (1914), 894.

Moldenhauer[1]) aus den Angaben von Fraenkel[2]) über die Bildung des AlN aus Tonerde, Kohle und Stickstoff nach

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightleftarrows 2AlN + 3CO$$

die Wärmetönung dieser Reaktion nach dem Nernst'schen Wärmesatz zu 190050 cal und daraus die Bildungswärme des AlN zu 56000 cal, als Mittel der vier Werte 54150, 55400, 56180 und 58400 cal.

Die Übereinstimmung der rechnerisch ermittelten Werte mit den unseren ist also eine sehr gute.

Da die aktivierende Wirkung der Fluoride fast in gleicher Weise von Na- wie auch von Ca- und Ba-Fluorid erreicht wird, so ist anzunehmen, daß an den Phasengrenzen von Fluorid und Metall das F-Ion die Ausbildung der ersten Nitridkeime stark begünstigt.

Das erhaltene Aluminiumnitrid mit etwa 24% N_2 war noch durch metallisches Aluminium grau gefärbt. Der theoretische Stickstoffgehalt des AlN beträgt 34,1% N_2. Nach dem Fortlösen des metallischen Aluminiums hinterblieb ein weißes Nitrid, das sich erst nach stundenlangem Kochen in H_2SO_4, besser in konzentrierter HCl löste. Infolge dieser Schwerlöslichkeit wurde die Stickstoffanalyse durch Alkalischmelze im Silbertiegel durchgeführt. Ein 20 cm langes, 2 cm dickes, einseitig geschlossenes Silberrohr wurde am oberen Ende mit einem doppelwandigen Kühlaufsatz aus Kupferblech zum Schutze des doppelt durchbohrten Gummistopfens versehen. Durch die Bohrungen führten zwei kurze Glasrohre zum Durchleiten von Wasserstoff. Das zu analysierende Nitrid wurde in einem $3^1/_2$ cm hohem Silbertiegel (1,8 cm Durchmesser) eingewogen und mit KOH-Plättchen gemischt in das große Silberrohr eingeführt. Nach vorsichtigem Anheizen wird 10—15 Minuten auf $\approx 500^0$ erhitzt, während ein langsamer Wasserstoffstrom den entwickelten Ammoniak in die vorgelegte n/10 H_2SO_4 überführt. Auf diese Weise wurde stets eine schnelle quantitative Zersetzung des Nitrids erreicht.

Durch Zusatz von TiO_2, CeO_2 und $Na_2B_4O_7$ konnten zwar die Stickstoffaufnahmen des Aluminiums bei einer Heizzeit von 2 Minuten und einer maximalen Erhitzungstemperatur von 1000^0 auch wesentlich erhöht werden und unter diesen Bedingungen wurden Azotierungsgrade erreicht, wie sie in der folgenden Aufstellung angeführt sind. Die Wärmetönungen, die bei diesen Azotierungen frei werden, setzen

[1]) W. Moldenhauer, Die Reaktionen des freien Stickstoffs. Berlin 1920, S. 41.

[2]) W. Fraenkel, Z. Elektrochem. 19 (1913), 373.

sich aber zusammen aus der Bildungswärme des Aluminiumnitrids und der Reaktionswärme, die bei der Einwirkung von Aluminium auf TiO_2, CeO_2 und auch $Na_2B_4O_7$ frei wird. Die bessere N_2-Aufnahme findet hier durch diese Reaktion ihre Erklärung. Die Azotierungswärmen pro Mol Stickstoff betragen bei Gegenwart von 20% CeO_2 für den Versuch 3—8, 69580, 66420, 62846, 79050 und 69730, 84450 cal. Die Menge des reduzierten Ceroxyds ist also trotz gleichbleibender Menge desselben nicht dieselbe. Ebenfalls nicht beim Titandioxyd und $Na_2B_4O_7$. Die Wärmetönungen für diese beiden Zusätze sind 80287 und 73041 für TiO_2 und 66290 und 54600 cal/Mol N_2 für $Na_2B_4O_7$. Beim Lösen des Reaktionsprodukts blieben schwarze Flocken von reduziertem Bor zurück. Wiederholt blieb die Azotierung bei $Na_2B_4O_7$-Zusatz aus.

Tabelle 7

Heizzeit 2 Minuten, Maximaltemperatur 1000°, N_2-Druck 25 Atm.

Nr.		G	Katalys.	Menge in g	Menge %	g N_2 gewogen	g N_2 analys.	%
1	Blockaluminium	0,3479	TiO_2	0,0695	20	0,0773	0,0831	19,3
2	Al-Bronze	0,2383	TiO_2	0,0476	20	0,0412	—	—
3	„	0,3754	CeO_2	0,0751	20	0,0665	—	15,10
4	„	0,2399	„	0,0479	20	0,0534	—	18,20
5	„	0,3363	„	0,0673	20	0,0574	—	14,60
6	„	0,3295	„	0,0658	20	0,0507	—	13,30
7	„	0,3220	„	0,0644	20	0,0693	—	17,60
8	„	0,3130	„	0,0470	15	0,0435	0,0440	12,60
9	„	0,3441	$Na_2B_4O_7$	0,0688	20	0,0776	0,0899	20,71
10	„	0,2764	„	0,0552	20	0,0638	0,0683	19,82
11	Blockaluminium	0,4356	„	0,0873	20	0,0028	0,0051	1,16

Die Versuche mit den Zusätzen von TiO_2, CeO_2 und $Na_2B_4O_7$ sind also durch Nebenreaktionen getrübt und können deshalb nicht zur Festlegung der Bildungswärme des Aluminiumnitrids herangezogen werden.

Berylliumnitrid

Nach F. Fichter und E. Brunner[1]) beginnt die Azotierung von gepulvertem Beryllium bei 900° und verläuft bei 1100° mit merklicher Geschwindigkeit. Durch weitere Temperatursteigerung auf 1300° tritt keine wesentliche Verbesserung ein, da die sich oberflächlich bildende Nitridschicht das Metall vor weiterer Azotierung schützt.

Das von uns zur Bestimmung der Bildungswärme des Nitrids verwandte Berylliummetall Sp ≈ 1300° der Firma Siemens & Halske

[1]) F. Fichter u. E. Brunner, Z. anorg. u. allg. Chem. **93** (1915), 84.

enthält 99,5% Be, 0,3—0,4% Fe und Spuren von Al und C. Es wurde im Stahlmörser zerschlagen, gebeutelt und mit einem starken Hufeisenmagneten enteisent. Alle Versuche wurden unter 25 Atm. N_2 durchgeführt. Die bei verschiedenen Heizzeiten von reinem Be-Metall aufgenommenen Stickstoffmengen sind folgende:

Tabelle 8

Nr.	Heizzeit	Erreichte max. Temp.	Einwaage	Aufgenommene N_2-Menge in % des Reaktionsprod.
1	1,15	600	0,1203	0,00
2	1,30	980	0,3892	0,82
3	1,30	980	0,3156	1,37
4	1,45	1040	0,3608	5,00

Da die durch direkte Azotierung des reinen Be-Metalls erreichten Stickstoffaufnahmen zur Bestimmung der Bildungswärme nicht ausreichen, wurde auch hier versucht, mit Hilfe von Katalysatoren die Stickstoffaufnahme zu vermehren. Durch Zusatz von BeO und noch besser von NaF konnte dies auch erreicht werden.

Bei Zusatz von nur 0,25% NaF stieg die aufgenommene Stickstoffmenge auf 30% des Reaktionsprodukts, nimmt jedoch mit wachsenden Zusatzmengen ab, bis bei Beimengung von 24,9% NaF nur noch 13,5% N_2 gebunden werden. Die mit Zusatz von BeO erhaltenen Azotierungsgrade, nehmen mit steigender BeO-Menge zu, von 25,3% bei 0,5% Zusatz auf 32,6% bei 7% BeO-Zusatz. Die aktivierende Wirkung des BeO beruht wohl neben einer Auflockerung des Metalls darauf, daß an Phasengrenzflächen Be–BeO die Azotierung erheblich erleichtert wird, analog der Wirkung von Phasengrenzflächen bei anderen topochemischen Prozessen.[1]) Ein 25%iger Zusatz von Berylliumnitrid verbesserte die Stickstoffaufnahme nicht (erreicht wurden bei 980° nur eine Stickstoffaufnahme von 0,93%).

Die sich pro Mol N_2 ergebenden Azotierungswärmen des Berylliums und die erreichten Azotierungsgrade bei Zusatz verschiedener Mengen von NaF, sind in der folgenden Tabelle 9 wiedergegeben.

Wie aus der Tabelle 9 zu ersehen ist, sind die durch 0,25—5,0% NaF erreichten Azotierungsgrade ungefähr gleich 30%. Ebenfalls stimmen die Bildungswärmen pro Mol N_2 gut überein. Als Mittel aus den Versuchen 1—6 ergibt sich eine Bildungswärme von

133940 cal

[1]) Vgl. die Zusammenstellungen bei M. Volmer, Z. Elektrochem. **35** (1929) 558; G. M. Schwab u. E. Pietsch, Z. Elektrochem. **35** (1929), 573.

Tabelle 9

Druck 25 Atm. N_2

Nr.	Heizzeit	Max. Temp.	G	Katal.-menge in g	Katal.-menge in %	g N_2 gewog.	g N_2 anal.	g N_2 in %	ΔT	ΔT_1	Δt	q_1	Q
						Eisentiegel							
1	1,30	980	0,3474	0,0009	0,25	0,1495	0,1494	30,10	1,9604	1,6610	0,2994	719,20	134880
2	1,30	980	0,3599	0,0020	0,55	0,1532	0,1535	29,90	1,8757	1,5712	0,3045	731,50	133510
3	1,30	980	0,3783	0,0037	1,00	0,1603	0,1607	29,80	1,8980	1,5758	0,3222	771,80	134940
4	1,30	980	0,3982	0,0099	2,50	0,1501	0,1518	27,60	1,8569	1,5510	0,3059	734,90	133170
5	1,30	980	0,3408	0,0085	2,50	0,1590	0,1592	32,50	1,9411	1,6250	0,3161	759,35	133620
6	1,30	980	0,3974	0,0198	5,00	0,1653	0,1656	28,40	1,9745	1,6460	0,3285	789,15	133510
7	1,30	980	0,3906	0,0390	10,00	0,1408	0,1416	26,60	1,8045	1,5190	0,2855	685,75	135710
8	1,30	980	0,5001	0,0749	15,00	0,1102	0,1112	18,20	1,6739	1,4340	0,2399	562,20	141900
9	1,30	980	0,4032	0,0985	24,40	0,0602	0,0631	13,50	1,7582	1,6075	0,1507	362,02	160740
						Quarztiegel							
10	1,45	980	0,5474	0,0055	1,00	0,0245	0,0246	4,28	1,7720	1,7256	0,0484	116,27	132420
11	1,45	980	0,5167	0,0052	1,00	0,0304	0,0302	5,55	1,7850	1,7249	0,0601	144,40	133050

bei einer mittleren Abweichung ± 650 cal, und einer maximalen Abweichung $+1000$ cal. Mit steigender NaF-Menge nimmt die aufgenommene N_2-Menge ab, die Bildungswärme steigt beträchtlich an und erreicht bei einem 24%igem NaF-Zusatz 160740 cal.

Bei Verwendung eines Quarztiegels wurde mit 1% NaF im Mittel die Bildungswärme zu 132735 cal erhalten, ± 315 cal, ein Wert, der mit obigem Mittelwert gut übereinstimmt. Infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des etwas dickwandigen Quarztiegels sind die hier erreichten Stickstoffaufnahmen erheblich geringer. Platin erwies sich als Tiegelmaterial vollkommen ungeeignet, es wurde stets angegriffen, teilweise sogar zerlöchert. Es ergaben sich damit Wärmetönungen von 176 und 207 Cal/N_2. Ebenso waren Chromnickelstahltiegel ungeeignet, da sie Schmelzansätze zeigten. Es wurden auch noch Versuche mit Zusätzen von BeO gemacht.

Die mit Zusatz verschiedener Mengen von BeO erhaltenen Azotierungswärmen liegen bei geringen Zusätzen wiederum bei etwa 133000 cal, Mittelwert = 132810 cal. Sie steigen mit wachsenden Zusatzmengen an, wie aus der folgenden Aufstellung zu ersehen ist. Diese Zunahme, die sich auch bei steigenden Zusatzmengen von NaF zeigt, kann hier nicht darauf zurückgeführt werden, daß das Fe des Tiegels mit BeO oder NaF, oder BeO mit NaF reagiert, denn die Wärmetönungen dieser Reaktion sind negativ. Dagegen läßt sie sich vielleicht auf die Bildung einer Komplexverbindung der Art $BeO \cdot Be_3N_2$ zurückführen.

Tabelle 10

Druck 25 Atm.

Nr.	Zeit	Temp.	G	BeO in g	BeO in %	g N_2 gewog.	g N_2 analys.	% N_2	ΔT	ΔT_1	Δt	q_1	Q
					Eisentiegel								
12	2	1000	0,4475	0,0022	0,50	0,1513	0,1513	25,3	2,9138	2,6160	0,2978	715,40	132470
13	1,30	980	0,2268	0,0045	1,99	0,0858	0,0914	28,8	2,0742	1,8942	0,1800	434,40	133150
14	1,45	1040	0,3077	0,0061	1,99	0,1474	0,1510	32,4	2,2608	1,9545	0,3063	735,80	136500
15	2	1000	0,4602	0,0091	2,00	0,1721	0,1731	27,4	2,7693	2,4150	0,3543	885,10	137750
16	2	1000	0,5522	0,0386	7,00	0,2624	0,2669	32,6	2,6960	2,1650	0,5310	1275,5	168500

Das Berylliumnitrid war weiß[1]), langsam löslich in Säuren und gegen Feuchtigkeit weniger empfindlich. Mit NaF versetzte Proben wiesen eine erheblich bessere Löslichkeit auf. Die Analysen wurden infolge der ziemlichen Schwerlöslichkeit des Nitrids meistens durch Schmelzen mit Alkali im Silbertiegel durchgeführt.

Dem Nitrid Be_3N_2 entspricht ein theoretischer N_2-Gehalt von 50,6%. Die höchsten von uns erreichten Azotierungen betragen 32,6%. Die Bildungswärme des Berylliumnitrids ergibt sich nach den Versuchen im Eisen- und Quarztiegel bei Zusatz geringer Mengen NaF bzw. BeO im Mittel aus den Versuchen 1—6, 10—11 und 12—13 zu

133470 ± 620 cal.

(Aus dem Dissoziationsdruck des Berylliumnitrids, der nach Fichter und Brunner bei 2240° ≈ 760 mm betragen soll, errechnet sich eine Bildungswärme von 98300 cal/Mol N_2.)

Magnesiumnitrid

Die Bindung des Stickstoffs durch Magnesium beginnt bei 660 bis 700° und erfolgt bei 866 bis 1000° rasch, im NH_3-Strom erfolgt die Nitridbildung leichter als im Stickstoffstrom.[2])

Zur Bestimmung der Bildungswärme wurde ein gefeiltes magnetisch enteisentes Blockmagnesium (Chem. Fabrik Hemelingen) und ein pulverförmiges Magnesium (Kahlbaum), durch Schwefelsäure von oberflächlichem Oxyd gereinigt, beide von hohem Reinheitsgrade verwandt. Die Stickstoffaufnahme wurde durch Wägung und Analyse bestimmt. Das erhaltene Nitrid war gelb und roch nur nach längerem

[1]) Be_3N_2 soll nach F. Fichter u. E. Brunner (l. c.) grau sein.

[2]) W. Moldenhauer, Die Reaktion des freien Stickstoffs, S. 28.

Stehen an der Luft nach Ammoniak. Bei den Azotierungsversuchen bei 1000° hatten sich am Rande des Pt-Tiegels feine, farblose, glänzende Nadeln gebildet, kristallisiertes Mg_3N_2, wie es schon Matignon und Lassieur[1]) aus Magnesiumdampf und Stickstoff dargestellt haben.

Die von Magnesium bei verschiedenen Heizzeiten und Temperaturen unter 25 Atm. N_2-Druck mit und ohne Zusatz von Katalysatoren aufgenommenen N_2-Mengen gibt die Tabelle 11.

Aus der Tabelle geht hervor, daß ohne Zusatz bei einer Heizzeit von 1,45 bis 2 Minuten und Einwaage von 0,2 bis 0,3 g Metall die aufgenommenen N_2-Mengen (12—13%) wohl zu einer Bestimmung der Bildungswärmen genügen würden, daß jedoch durch Zusatz von MgO die Azotierungsgeschwindigkeiten erheblich gesteigert werden können[2]), so daß ungefähr die doppelte N_2-Menge aufgenommen wird. Der Zusatz von Fluoriden ist ungeeignet, da ihre bessere Wirkung mit einer endothermen Reaktion verknüpft ist.

Tabelle 11

Nr.	Heizzeit in Min.	Maximal-temperatur	Einwaage	Zugesetzte Katalysator-menge in %	Aufgenommene N_2-Menge in % des Reaktions-produktes
1	1,15	650	0,2868		2,11
3	1,45	900	0,0666		20,10
5	1,45	900	0,2561		12,40
4	2	1000	0,2986		13,00
6	1,45	900	0,2869	20 MgO	24,90
7—10	2	1000	0,23—0,27	20 MgO	20,7—25,85
11	1,45	900	0,2700	20 NaF	20,70
12	2	1000	0,1975	25 NaF	25,10
13	2	1000	0,2162	20 CaF_2	23,90

Bei den nun folgenden Versuchen zeigte sich aber, daß die Pt-Tiegel durch das Magnesium, auch bei Zusatz von MgO stark angegriffen werden, sich am unteren Ende stark weiteten und sich im Öfchen festsetzten, so daß dieses wiederholt erneuert werden mußte. Aus neun Versuchen, die mit Block- und Pulvermagnesium mit Zusatz von 20 und 25% MgO ausgeführt wurden, ergaben sich Bildungs-

[1]) C. Matignon u. P. Lassieur, Compt. rend. 154 (1912), 63.

[2]) Vgl. auch L. Duparc, P. Wenger u. Ch. Urfer, Helv. chim. Acta 13 (1920), 28.

wärmen für das Nitrid von 98000—105000 cal. Von der Menge des MgO-Zusatzes erwiesen sich die Wärmetönungen (entgegengesetzt wie beim Be) unabhängig, wie aus der Tabelle 12 hervorgeht. Die Azotierungsgrade nehmen mit wachsender MgO-Menge erheblich zu, mit 25% MgO wurden N_2-Aufnahmen bis zu 26,5% erreicht, die fast dem theoretischen Werte des Mg_3N_2 mit 27,74% entsprechen. Auch bei unvollständiger Azotierung war das Magnesium nicht geschmolzen, da die Mg-Teilchen sich schon unterhalb des Schmelzpunkts mit einer schützenden Nitridschicht umgeben. Die aktivierende Wirkung des MgO-Zusatzes besteht also nur in einer Auflockerung des Magnesiums.

Tabelle 12

Blockmagnesium, Heizzeit 1,45 Min., Maximaltemperatur 920°, 25 Atm. N_2

Nr.	G	Katalysat.	Menge	%	g N_2 gewog.	g N_2 anal.	% N_2	ΔT	ΔT_1	Δt	q_1	Q
10	0,2235	MgO	0,0045	2	0,0241	—	9,74	2,0700	2,0330	0,0370	88,88	103,330
11	0,2429	MgO	0,0170	7	0,0336	0,0334	12,15	1,9825	1,9315	0,0508	122,04	101,500
12	0,2467	MgO	0,0369	15	0,0737	0,0738	23,12	2,0710	1,9592	0,1118	268,57	102,100
13	0,2320	MgO	0,0579	25	0,0749	0,0746	24,41	2,0668	1,9525	0,1143	274,58	102,610

Die Werte der Azotierungswärme des Mg im Pt-Tiegel schwanken, trotzdem ein Tiegelangriff vorliegt, nicht erheblich, die Werte liegen aber gegenüber der aus der Lösungswärme des Nitrids berechneten Bildungswärme von 119700 cal[1]) viel zu niedrig. Es muß also zwischen Pt und Mg eine Legierungsbildung stattgefunden haben, die, da sie nur in sehr geringem Umfang eintreten konnte, mit erheblicher Wärmebindung verbunden ist. Würden die Pt-Tiegel mit MgO ausgekleidet, so wurden höhere Azotierungswärmen beobachtet (vgl. folgende Tabelle).

Tabelle 13

Nr.	G	Katalysator	g N_2 gewog.	g N_2 analys.	% N_2	ΔT	ΔT_1	Δt	q_1	Q
1	0,1917	20% MgO	0,0594	0,0592	23,59	1,8595	1,7555	0,1040	267,70	117,830
2	0,1514	20% MgO	0,0470	0,0466	23,57	1,9711	1,8915	0,0796	191,22	113,980

Die Bildungswärme des Magnesiumnitrids Mg_3N_2 ergibt sich demnach zu 116000 ± 2000 cal. Ein Wert, der um 4—5000 cal niedriger liegt, als der von Matignon bestimmte, der dadurch beeinflußt sein

[1]) C. Matignon, Compt. rend. **154** (1912), 1351.

kann, daß nach RIEBER[1]) beim Azotieren des Mg im Ammoniakstrom eine Anlagerung von NH_3 an Mg_3N_2 eintritt. Dementsprechend wiesen die Mg_3N_2-Proben von MATIGNON auch N_2-Gehalte auf, die den theoretischen Wert um 0,4% überschritten. R. BRUNNER[2]) bestimmte aus der Lösungswärme des Mg_3N_2 in Wasser (177000 cal) die Bildungswärme des Nitrids zu 105000 cal ein Wert, der sich jedoch durch Einsetzen neuer Werte für die Gleichung $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$ auf 112—118 cal erhöht. Zur Klarstellung dieses Punkts werden weitere Versuche vorgenommen, um durch Bestimmung der Lösungswärme des Nitrids den Wert für seine Bildungswärme — 116000 cal — sicher zu stellen.

Vorstehende Versuche haben also gezeigt, daß sicherlich bei der Azotierung des Mg im Pt-Tiegel, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln angewandt werden, ein Einfluß des Tiegelmaterials vorliegt. Ein solcher Einfluß scheint auch bei der kürzlich durch H. A. FRANCK und C. BODEA[3]) erfolgten Bestimmung der Bildungswärme des Ca-Nitrids in einem mit Cu-Folie ausgekleideten Öfchen vorzuliegen, so daß der von ihnen gefundene Wert um 10000 cal niedriger liegt (102600 ± 1000 cal) als bisher durch Lösungswärmen (111300 cal) ermittelt wurde.

Azotierungen mit Lithiumnitridzusatz

Nach W. FRANKENBURGER, L. ANDRUSSOW und F. DÜRR[4]) nehmen Eisen, Nickel und Kobalt bei Gegenwart von Lithiumnitrid mehr Stickstoff auf als im reinen Zustand. Nach DUPARC, P. WENGER und URFER[5]) bindet Eisen in Gegenwart von Li_3N zwischen 550—600° energisch Stickstoff unter Bildung des Komplexes Li_3N–Fe_2N. Ähnlich verhalten sich Ni, Co, W, Cr, Al, Ti und andere Metalle. Im folgenden ist nun gezeigt, daß die Azotierungswärmen pro Mol N_2 bei den Metallen Mn, Cr, Al, Mg, Fe bei Gegenwart von Li_3N sehr erheblich von denen der reinen Metalle abweichen.

Die Herstellung des dazu erforderlichen Lithiumnitrids geschah durch Azotieren von reinem Lithium bei Zimmertemperatur unter

---

[1]) Z. RIEBER, Diss. Hannover, 1930.

[2]) R. BRUNNER, Diss. Dresden 1917.

[3]) H. A. FRANCK u. C. BODEA, Z. angew. Chem. **44** (1931), 382.

[4]) W. FRANKENBURGER, L. ANDRUSSOW u. F. DÜRR, Z. Elektrochem. **34** (1928), 632.

[5]) L. DUPARC, P. WENGER u. CH. URFER, Helv. chim. Acta **13** (1930), 657.

20—30 Atm. N_2. Nach 24 Stunden enthielt das Produkt 39,2, nach weiteren 66 Stunden 39,66% N_2. Der theoretische N_2-Gehalt des Li_3N mit 40,01% wurde also nicht ganz erreicht. Das so erhaltene Nitrid war hart, schwarz und lieferte beim Zerreiben ein dunkelbraunes, fast schwarzes Pulver, das beim Vorerhitzen im Öfchen in der Bombe unter Druck auf die erforderliche Temperatur nur ganz wenig an Gewicht zunahm. Beim nochmaligem Erhitzen blieb es gewichtskonstant und zeigte keine Wärmetönung (Tiegel Fe, Pt).

Das gepulverte Li_3N zeigte um einige Prozente (2—4) niedere Analysenzahlen, als sich aus der gewogenen N_2-Aufnahme berechnete. Beim Pulvern kann also schon eine Zersetzung eingetreten sein. Die angegebenen N_2-Aufnahmen der folgenden Metalle bei Zusatz dieses vorerhitzten Li_3N beziehen sich deshalb auf die erhaltenen Gewichtszunahmen des Tiegelinhalts. Die Tabelle 14 gibt die für Mangan und Chrom mit steigenden Mengen dieses Li_3N erhaltenen Azotierungsgrade und -wärmen.

Tabelle 14

Nr.	G	% Li_3N	g N_2 in g	g N_2 in %	Δt	q_1	Q
1	Mangan, Heizzeit 1,45 Min., Temperatur 990°, Tiegel Pt						
	0,6202	10,00	0,0744	10,78	0,0598	143,65	54950/Mol N_2
	0,4298	31,80	0,0662	13,35	0,0720	173,00	73200
	0,5126	38,80	0,0660	11,41	0,0882	211,85	89940
	0,5586	42,30	0,0786	12,35	0,1057	253,40	90508
	0,5072	50,50	0,0982	13,90	0,1318	316,62	90330
	0,4902	65,20	0,0654	11,78	0,1049	252,00	107950
2	Chrom, Heizzeit 1,45 Min., Temperatur 990°, Tiegel Pt						
	0,1200	53,20	0,0247	17,04	0,0230	55,25	31330/Atom N
	0,1012	279,10	0,0162	13,70	0,0279	67,02	57953

Bei 10% Li_3N-Zusatz ergibt sich eine Wärmetönung von ungefähr 55000 cal, die der Azotierungswärme des reinen Mangans (57000) nahekommt.[1]) Mit steigenden Zusatzmengen nimmt die Azotierungswärme pro Mol N_2 zu. Zwischen 38—51% Li_3N bleibt sie jedoch konstant $\approx$ 90000 cal. Wenn keine Reaktion des Li_3N mit dem Mangannitrid stattfände, hätte sich immer die Wärmetönung der Azotierung

[1]) B. Neumann, C. Kröger u. H. Haebler, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 72.

des reinen Mangans ergeben müssen. Auch beim Chrom steigen die Azotierungswärmen mit dem Li_3N-Zusatz an. Bei 53,2% ergibt sich jedoch nur ein etwas höherer Wert (31000) als für die Azotierung des reinen Chroms (29500)[1]). Die Stickstoffaufnahmen bewegen sich in den bei der Azotierung des reinen Chroms üblichen Grenzen. Die N_2-Aufnahme des Mangans in Gegenwart von Li_3N ist dagegen erheblich höher [13,9% gegenüber 9% (bezogen auf azotiertes Mn)], und entspricht etwa der Verbindung Mn_3N_2 (14,54%).

Die Azotierungsprodukte lösten sich nur teilweise in Wasser, dann flockte bei den Manganproben mit größeren Lithiumnitridzusätzen das Mangan z. T. als Hydroxyd aus, während ein anderer Teil ungelöst zurückblieb. Beim Chrom blieb auch beim Lösen in Säuren ein Rückstand von Chromnitrid. Mit steigenden Li_3N-Zusätzen war die Schwefelsäurelösung des Azotierungsproduktes beim Mangan violettrot wie die Permangantlösungen, beim Chrom gelb (Chromat) gefärbt. Bei der Auflösung der reinen Nitride trifft das nicht zu, Chromnitrid ist überhaupt in Säuren unlöslich. Diese Befunde sprechen auch für eine Komplexverbindung zwischen Lithiumnitrid und Mangan- oder Chromnitrid.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Azotierung von Magnesium, Aluminium und Eisen mit verschiedenen Mengen von Li_3N erhalten.

Tabelle 15

Nr.	G	% Li_3N	g N_2 in g	g N_2 in %	Δt	q_1	Q
1	Magnesium, Heizzeit 1,45 Min., Temperatur 990°, 25 Atm., Tiegel Pt						
	0,1327	52,5	0,0392	22,80	0,0491	118,95	84300/Mol N_2
	0,1140	130,3	0,0386	25,30	0,0865	207,80	150800
	0,1063	341,0	0,0362	25,40	0,1952	468,94	362920
2	Aluminium. Heizzeit 2 Min., Temperatur 1000°, Tiegel Pt						
	0,3623	19,3	0,0922	20,03	0,3022	725,97	110300/Atom N
3	Eisen (wasserstofffrei), Heizzeit 1 Min., Temperatur 630°, Tiegel Pt						
	0,1850	62,3	0,0303	14,70	0,0885	212,60	98290

Wie die Tabelle zeigt, werden auch die N_2-Aufnahmen dieser Metalle durch den Li_3N-Zusatz zum Teil ganz erheblich gesteigert. Reines Eisen nimmt unter den angegebenen Bedingungen ohne Nitrid

[1]) B. Neumann, C. Kröger u. H. Haebler, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 76.

Zusatz fast keinen Stickstoff auf, Aluminium nur bis zu 1%, Magnesium bis zu etwa 12%. Die Azotierungswärmen, die auch beim Magnesium mit steigenden Zusatzmengen ansteigen, weisen bei diesen drei Metallen erhebliche Werte auf, die ein Vielfaches der Azotierungswärmen der reinen Metalle ausmachen können (und wohl nicht nur auf eine Komplexbildung zurückzuführen sind).

Zu den Metallen, die sich bei 25 Atm. N_2-Druck bei Temperaturen bis zu 1000° noch mit einer, für eine direkte kalorimetrische Bestimmung ausreichenden Geschwindigkeit azotieren, gehören neben Mangan, Chrom und Lithium noch Uran, Thor, Lanthan und Cer, deren Azotierungswärmen im folgenden gegeben sind. Kalorimeter und Arbeitsweise sind dieselben, wie sie im ersten Teile dieser Arbeit beschrieben sind.

Urannitrid

Zur Verfügung standen zwei Uranproben etwa gleichen Reinheitsgrades, der Firma Kahlbaum mit 83—89% Uran, Rest Sauerstoff und Eisen. Das Uranpulver der einen Probe wurde jedoch beim Azotieren zum Teil aus dem Tiegel herausgeschleudert, so daß seine Verwendung nicht möglich war. Die N_2-Aufnahmen der anderen Uranprobe betrugen bei einer Heizzeit von 1′ 15″ (700°) 3,5% und vergrößerten sich nicht bei längeren Heizzeiten (vgl. Tabelle 16). Das erhaltene Reaktionsprodukt war schwarz und unlöslich in Salzsäure. Es entsprach demnach dem nur in oxydierenden Säuren löslichen, in HCl unlöslichen Nitrid Kohlschütters.[1]) Die folgende Tabelle gibt die entwickelten Wärmemengen. Die Buchstaben am Kopf der einzelnen Spalten haben die folgende Bedeutung: Z = Heizzeit, t^0 = erreichte Temperatur, G = Einwaage an Metall in Gramm, g N_2 = gewogene N_2-Aufnahme in Gramm, % N_2 = die aufgenommene N_2-Menge in Prozenten des Reaktionsproduktes, ΔT = die gemessene Temperaturerhöhung, ΔT_1 = der entsprechende Wert der Eichgeraden, Δt = die Differenz, die der aufgenommenen N_2-Menge entspricht, $q_1 = \Delta t \cdot W$ (Wasserwert) = die Wärmetönung der Reaktion, Q = die Wärmetönung pro Grammatom Stickstoff. Der Wasserwert W betrug wie bei den früheren Messungen 2402,3.

[1]) V. Kohlschütter, Lieb. Ann. **317** (1901), 166.

Tabelle 16
Azotierung von Uran, $p = 25$ Atm. Pt-Tiegel

Z	t^0	G	g N_2	% N_2	ΔT	ΔT_1	t	q_1 cal	Q kcal
1′ 15″	700	0,6461	0,0233	3,48	1,8598	1,8138	0,0460	110,51	66,436
1′ 15″	700	0,6919	0,0244	3,41	1,8010	1,7518	0,04972	118,19	67,855
1′ 15′	700	0,7585	0,0314	3,98	1,8171	1,7529	0,0642	154,33	68,340
1′ 45″	900	0,9605	0,0339	3,41	1,8126	1,7415	0,0710	170,80	70,253
2′ 00″	1000	0,8855	0,0318	3,46	2,2901	2,2245	0,0656	157,59	69,420

Der Mittelwert beträgt **68460 cal/g-Atom N.** Die etwas größeren Abweichungen von maximal $\pm$ 2000 cal erklären sich aus der Ungleichmäßigkeit des verwandten Urans, obgleich die Beimengungen, Uranoxyd und etwas Eisen, die Wärmetönung des Azotierungsvorgangs nicht beeinflussen. Umgerechnet auf das Nitrid U_3N_4 ergibt sich demnach eine molekulare Bildungswärme von **273,840 Cal** mit einer mittleren Abweichung von $\pm$2,8, einer Maximalabweichung von 7,1 Cal.

Thornitrid

Matignon und Delepine[1]) erhielten beim Erhitzen von Thormetall im N_2-Strom auf Rotglut innerhalb 1 Stunde eine vollkommene Umsetzung zu Th_3N_4. Bei eigenen Versuchen wurde beim Erhitzen von eisenfreier Thorfeile im reinen N_2-Strom bei 800° nach 3 Stunden eine N_2-Aufnahme von 7,2% gegenüber dem theoretischen Gehalt von 7,45 des Th_3N_4 festgestellt. Bei den kalorimetrischen Versuchen nahm ein pulverförmiges Thorium mit 95% Th, Beimengungen Oxyd und wenig Eisen, bei Heizzeiten von 2′ (1000°) und 1′ 45″ (970°) 2% N_2 auf. Durch Zusatz von Natriumfluorid konnte die N_2-Aufnahme nicht verbessert werden. Dagegen gab ein sehr reines Thorium, mit 99% Th, das in Drahtform vorlag und das zur Azotierung gefeilt und magnetisch von den Eisensplittern der Feile befreit worden war, bei einer Heizzeit von 1′ 45″ (970°), Stickstoffaufnahmen von 4—5% (vgl. die folgende Tabelle). Der Oxydgehalt wirkt also verschlechternd auf den Azotierungsgrad.

Die Bestimmung der Wärmetönung des Azotierungsvorgangs bei Verwendung des 95%igen Thors im Eisentiegel ergab stark schwankende Werte von 100 $\pm$ 15 Cal/g-Atom N, maximale Abweichung 28 Cal, so daß das Thor unverwendbar schien. Mit dem 99%igen Thor konnten dagegen im Eisentiegel gut übereinstimmende Werte

[1]) C. Matignon u. M. Delepine, Compt. rend. **132** (1901), 36; Ann. chim. phys. (8) **10** (1907), 142.

erhalten werden, wie die Versuche 7—9 der Tabelle 17 zeigen. Die hohen Wärmetönungen bei den Versuchen 1—6 müssen also durch eine Reaktion der Eisentiegelwand mit den Beimengungen des 95er Thors bedingt sein. Welcher Art die Reaktion ist, kann nicht angegeben werden, da die Hauptverunreinigung (Oxyd) nicht mit Eisen unter positiver Wärmetönung reagiert. In der Tat konnte auch bei Verwendung eines Pt-Tiegels mit dem 95er Thor dieselben Wärmetönungen wie bei 99er Thor im Eisentiegel beobachtet werden (vgl. Versuch 10—14). Wurde dem 95er Thor etwas Fe-Pulver zugemischt, so fiel die Wärmetönung wieder erheblich höher aus. (Versuch 15).

Tabelle 17

Azotierungswärme des Thors, $p = 25$ Atm.; $W = 2402{,}3$

Nr.	G	g N_2 gewogen	g N_2 analys.	% N_2	ΔT	ΔT_1	t	q_1 cal	Q cal
95er, Thor, Eisentiegel, Heizzeit 1′45″ (970°) und 2′ (1000°)									
1—6	1,5—2,5			1,9—2,3					98860 ± 14000
99er Thor, Eisentiegel, Heizzeit 1′45″ (970°)									
7	0,8879	0,0370	0,0370	4,00	1,9547	1,8710	0,0837	201,08	76125
8	0,7599	0,0404	0,0400	5,04	1,9091	1,8160	0,0931	223,65	77550
9	1,0847	0,0499	0,0545	4,39	2,0317	1,9060	0,1257	301,97	77615
95er Thor, Platintiegel, Heizzeit 1′45″ (970°)									
10	1,2478	0,0252	0,0259	2,04	1,8600	1,8030	0,0570	136,93	74060
11	2,0415	0,0404	0,0402	1,94	1,9312	1,8413	0,0899	215,96	74880
12	1,1012	0,0220	0,0226	2,01	1,8729	1,8223	0,0506	121,35	75340
13	2,2090	0,0435	0,0453	2,05	1,9097	1,8075	0,1022	245,50	75920
14	2,3984	0,0467	0,0482	1,96	1,8898	1,7802	0,1096	263,30	76520
Mit geringem Fe-Zusatz (0,1599 g)									
15	1,5994	0,0139	0,0323	1,98	1,9289	1,8400	0,0889	213,56	92620

Als Mittelwert ergibt sich für die Azotierung von 99er Thor im Eisentiegel aus den Versuchen 7—9 **77097 cal**/g-Atom N und für das Nitrid Th_3N_4 die molare Bildungswärme von **308,390 Cal** mit einer mittleren Abweichung von ±2,62 und einer Maximalabweichung von 3,9 Cal. Für die Azotierung des oxydhaltigen 95er Thor im Platintiegel ergibt sich aus den Versuchen 10—14 der Mittelwert von 75355 cal und demnach für Th_3N_4 301,42 Cal/Mol, mittlere Abweichung 2,8 Cal, maximale 5,2 Cal.

Das erhaltene Nitrid (Th_3N_4) ist ein dunkelbraunes, fast schwarzes Pulver, an trockner Luft beständig und in Säuren leicht löslich. Die N_2-Aufnahme wurde sowohl durch Wägung als auch durch Analyse festgestellt. Mitunter ergab die Analyse höhere Werte als der Wägung entsprach. Zur Berechnung wurden stets die Analysenwerte verwendet.

Lanthannitrid

Zu den folgenden Versuchen stand ein Lanthan von der Zusammensetzung 97,5% La, 0,5% Ce und Zehntelprozente Fe, Si, C und Mg, Rest O zur Verfügung.[1]) Es wurde gefeilt und magnetisch enteisent. Die Azotierung verläuft nach Muthmann und Kraft[2]) bei Rotglut langsam, ohne daß ein Erglühen der Substanz wie beim Cer auftritt und zwar werden in 15 Minuten 4,36% N_2, in 30 Minuten 5,99%, in 1 Stunde 8,09% und in $2^1/_2$ Stunden 10,63% N_2 aufgenommen. Bei unseren kalorimetrischen Versuchen nahm das Lanthan bei einer Heizzeit von 1′ 45″ (970°) unter 25 Atm. ungefähr 6% N_2 auf. Der theoretische N_2-Gehalt von LaN beträgt 9,15%. Ein Zusatz von Lanthanoxyd verbessert den Azotierungsgrad nicht. Der Stickstoff des erhaltenen Nitrids wurde wieder durch Wägung und Analyse bestimmt. Auffallend war, daß die Analyse stets um etwa 1% niedere N_2-Werte ergab als die Wägung. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei Azotierung von Cer beobachtet.[3]) Wahrscheinlich wird infolge der heftigen Reaktion des Nitrids mit verdünnten Säuren ein Teil des Stickstoffs nicht als Ammonsalz gebunden. Das erhaltene Nitrid war schwarz und entwickelte an feuchter Luft Ammoniak.

Die in einem Fe-Tiegel und in einem Pt-Tiegel vorgenommenen Bestimmungen der Azotierungswärmen ergaben keine übereinstimmenden Resultate. Die mit dem Fe-Tiegel erhaltenen Wärmen schwanken um den Wert von 83780 cal in den Grenzen von 76970—90910 cal/g-Atom N. Die Übereinstimmung der im Pt-Tiegel erhaltenen Werte ist besser, es ergaben sich Werte zwischen 50,780 und 54,420 Cal/g-Atom N, Mittelwert 52,840 Cal. Der Grund für diesen erheblichen Tiegeleinfluß ist wohl, ähnlich wie bei Magnesium[4]), in einer durch den tiefen Schmelzpunkt des Lanthans bewirkten Legierungsbildung mit dem Tiegelmetall zu suchen. Durch Auskleidung des Tiegels mit Lanthanoxyd konnte dieser Einfluß unterbunden werden. Die jetzt gemessenen Wärmetönungen sind die folgenden.

Tabelle 18

Azotierungswärme des La, $p = 25$ Atm.; W = 2402,3

Nr.	G	g N_2 gewogen	% N_2	ΔT	ΔT_1	Δt	q_1	Q
12	0,3898	0,0268	6,40	2,1106	2,0555	0,0551	132,36	69500
13	0,3927	0,0190	4,61	2,0810	2,0399	0,0411	98,89	72910

[1]) Von den Treibacher Chemischen Werken in Treibach (Österreich) bezogen.
[2]) W. Muthmann u. K. Kraft, Lieb. Ann. **325** (1902), 274.
[3]) Vgl. auch W. Muthmann u. K. Kraft, Lieb. Ann. **325** (1902), 263.
[4]) Vgl. B. Neumann, C. Kröger u. H. Haebler, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 92.

Für die Bildungswärme von LaN ergibt sich also ein Wert von 71055 cal, der mit dem kürzlich von uns aus den Lösungswärmen von Nitrid und Metall in 20%iger HCl erhaltenen Wert von 72680 cal[1]) befriedigend übereinstimmt. Jedoch können auch bei Verwendung von ausgekleideten Tiegeln bei der Azotierung tiefschmelzender Metalle noch Komplikationen auftreten, so daß in diesem Falle die Tiegelfrage für die Verwendbarkeit der direkten Methode entscheidend ist. So konnte z. B. bei der Azotierung des Cers weder im Eisen-, Platin-, noch in einem mit Ceroxyd ausgekleideten Pt-Tiegel der Wert von +78000 cal[1]), der durch Lösungswärme ermittelt worden war, erhalten werden. Die Azotierungswärme für Cer im Platintiegel ergab sich im Mittel aus sieben Versuchen zu 66,430 ± 1,3 Cal-g-Atom N, in einem mit Ceroxyd ausgekleideten Tiegel wurden bei drei Versuchen die Werte 86772, 81300 und 84200 cal erhalten. Die N_2-Aufnahme betrug dabei nur 2,5% gegenüber 5% im reinen Pt- oder Fe-Tiegel. Diese höheren Werte können durch eine Oxynitridbildung bedingt sein.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode gegeben, die es ermöglicht, die Bildungswärme der Nitride direkt durch Erhitzen des Metalls in der Kalorimeterbombe unter Druck zu bestimmen. Ferner eine Apparatur, um gereinigten sauerstoffreien Stickstoff unter Druck in die Kalorimeterbombe einfüllen zu können. Mit dieser Anordnung wurden die Bildungswärmen des Chrom-, Mangan-, Magnesium-, Aluminium-, Beryllium-, Lithium-, Uran-, Thor- und Lanthannitrides bestimmt. Von den bestimmten Metallnitriden waren nur die Bildungswärmen des Lithium-, Magnesium- und Aluminiumnitrides bekannt. Magnesium, Aluminium und Beryllium ließen sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht in erforderlichem Grade azotieren. Es gelang jedoch Katalysatoren zu finden, welche die aufgenommenen Stickstoffmengen stark vergrößerten, so daß sie für eine Bestimmung der Bildungswärme ausreichten. Einige Metalle (mit tiefem Schmelzpunkt) griffen das Tiegelmaterial an und ergaben infolgedessen unrichtige Werte für die Azotierungswärme. In solchen Fällen ließ sich durch Auskleiden des Tiegels mit dem Oxyd die richtige Bildungswärme erhalten. Es lag die Vermutung vor, und es konnten noch weitere

---

[1]) Vgl. B. Neumann, C. Kröger u. H. Kunz, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 133.

Gründe angeführt werden, daß Lithiumnitrid mit den Nitriden der Metalle Eisen, Chrom, Mangan, Doppelverbindungen ergibt. Die thermischen Messungen zeigten jedoch kein eindeutiges Bild.

Diese Arbeit wurde im Technologischen Institut der Technischen Hochschule Breslau ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. phil. B. Neumann für sein stets hilfsbereites Interesse meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Gleichzeitig gestatte ich mir, Herrn Dr. phil. C. Kröger für seine vielseitige Unterstützung bestens zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Haebler, wurde am 30. März 1904 in Freiwaldau (Tschechoslowakei) als Sohn reichsdeutscher Eltern (Sachsen) geboren. Mein Vater, von Beruf Musterzeichner, ließ mich das Reform-Realgymnasium meiner Heimatstadt besuchen und gab mich nach Ablegung der Reifeprüfung im Herbst 1923 meinem Wunsche gemäß an die Technische Hochschule Breslau, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete. Am 11. Dezember 1929 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab. Seit dieser Zeit bin ich mit der Abfassung dieser Arbeit im Technologischen Institut der Technischen Hochschule Breslau beschäftigt gewesen.